

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-343380

(43)Date of publication of application : 29.11.2002

(51)Int.Cl.

H01M 8/02  
B29C 55/12  
B32B 27/30  
C08F214/26  
C08F216/14  
C08F228/02  
C08J 5/22  
H01M 8/10  
// B29K 27:12  
B29L 7:00

(21)Application number : 2001-147678

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 17.05.2001

(72)Inventor : MOTOMURA SATORU  
TERADA ICHIRO  
HIGUCHI YOSHIKI

(54) ELECTROLYTE FILM FOR SOLID POLYMER FUEL CELL, AND MANUFACTURING METHOD OF THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polymer electrolyte film composed of a positive ion exchange film having low resistance and small dimensional variation even when water is absorbed, and to provide a solid polymer fuel cell having the polymer electrolyte film.

SOLUTION: The manufacturing method of the electrolyte film for the solid polymer fuel cell includes an extension process after laminating an extension supporting film on at least one surface of a positive ion exchange film composed of perfluorocarbon polymer containing sulfonic acid group.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002-343380  
(P2002-343380A)

(43)公開日 平成14年11月29日(2002. 11. 29)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード*(参考)
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	P 4 F 0 7 1
B 2 9 C 55/12		B 2 9 C 55/12	4 F 1 0 0
B 3 2 B 27/30		B 3 2 B 27/30	D 4 F 2 1 0
C 0 8 F 214/26		C 0 8 F 214/26	4 J 1 0 0
216/14		216/14	5 H 0 2 6
審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2001-147678(P2001-147678)

(22)出願日 平成13年 5 月17日(2001. 5. 17)

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番 1 号

(72)発明者 本村 了

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72)発明者 寺田 一郎

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72)発明者 樋口 義明

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 固体高分子型燃料電池用電解質膜及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】抵抗が低くかつ含水時の寸法変化が少ない陽イオン交換膜からなる高分子電解質膜と該膜を備える固体高分子型燃料電池の提供。

【解決手段】スルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体からなる陽イオン交換膜の少なくとも片面に延伸補助フィルムを積層した後、延伸する工程を経て作製する固体高分子型燃料電池用電解質膜の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】スルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体からなる陽イオン交換膜の少なくとも片面に延伸補助フィルムを積層した後、延伸することを特徴とする固体高分子型燃料電池用電解質膜の製造方法。

【請求項2】40℃以上200℃未満の温度範囲で前記陽イオン交換膜を延伸し、膜面積を5～200%増大させる請求項1に記載の固体高分子型燃料電池用電解質膜の製造方法。

【請求項3】延伸することにより、前記陽イオン交換膜の厚さを3～90μmとする請求項1又は2に記載の固体高分子型燃料電池用電解質膜の製造方法。

【請求項4】前記パーフルオロカーボン重合体は、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ に基づく重合単位と $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{X})_n-\text{O}_p-(\text{CF}_2)_m\text{SO}_3\text{H}$ に基づく重合単位（ここでXはフッ素原子又はトリフルオロメチル基であり、mは0～3の整数であり、nは0～12の整数であり、pは0又は1であり、n=0のときにはp=0である。）とからなる共重合体である請求項1～3のいずれかに記載の固体高分子型燃料電池用電解質膜の製造方法。

【請求項5】比抵抗が20Ω・cm以下であり、含水時の寸法変化率が-5%～+5%であり、かつ厚さが3～90μmである陽イオン交換膜からなることを特徴とする固体高分子型燃料電池用電解質膜。

【請求項6】前記陽イオン交換膜は、請求項1～4のいずれかの方法により得られたものである請求項5に記載の固体高分子型燃料電池用電解質膜。

【請求項7】請求項5又は6に記載の電解質膜の両面にガス拡散電極が配置され、さらにその外側にガスの流路となる溝が表面に形成されたセパレータが配置されていることを特徴とする固体高分子型燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、固体高分子型燃料電池、特に固体高分子型燃料電池用電解質膜に関する。

【0002】

【従来の技術】水素・酸素燃料電池は、その反応生成物が原理的に水のみであり地球環境への悪影響がほとんどない発電システムとして注目されている。固体高分子型燃料電池は、かつてジェミニ計画及びバイオサテライト計画で宇宙船に搭載されたが、当時の電池出力密度は低かった。その後、より高性能のアルカリ型燃料電池が開発され、現在のスペースシャトルに至るまで宇宙用にはアルカリ型燃料電池が採用されている。

【0003】ところが、近年技術の進歩により固体高分子型燃料電池が再び注目されている。その理由として次の2点が挙げられる。（1）固体高分子電解質として高導電性の膜が開発された。（2）ガス拡散電極層に用いられる触媒をカーボンに担持し、これをイオン交換樹脂

で被覆することにより、高い活性が得られるようになった。

【0004】現在、一般的に固体高分子電解質として用いられる膜は、プロトン導電性が高いため、抵抗が低く高い電池性能を発現できる。一方、一般に抵抗が低い膜ほど含水率が高いため、含水時に膜の長さ方向に寸法が増大しやすく、様々な弊害を生じやすい。例えば、膜を一对の電極の間に挟んで接合した膜電極接合体を燃料電池セルに組込んで運転を行うと、反応により生成した水や燃料ガスとともに供給される水蒸気等により膜が膨潤し、膜の寸法が増大する。通常、膜と電極は接合しているので電極も膜の寸法変化に追従する。そして、膜電極接合体はガスの流路として溝が形成されたセパレータ等で拘束されているため、寸法の増大分は「しわ」となる。そして、そのしわがセパレータの溝を埋めてガスの流れを阻害することがある。

【0005】したがって、固体高分子電解質膜としては、低抵抗でかつ含水時の寸法変化が少ないことが必要であり、電極を作製するための塗工液中の溶媒により膨潤しにくいことが好ましい。しかし、上述のように従来の技術では、これらの要件をすべて満たす膜を得ることは困難であった。

【0006】上記の問題を解決する方法として、膜に補強材を複合し前記の特性を両立する手法が考えられる。具体的にはポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFEという。）多孔膜にスルホン酸基を有するフッ素系イオン交換ポリマーを含浸する方法が提案されている（特公平5-75835）。しかし、PTFE多孔膜では、含水時にイオン交換膜が伸びる応力を抑えることはできない。

【0007】また、フィブリル状、織布状、又は不織布状のパーフルオロカーボン重合体で補強された陽イオン交換膜が提案されている（特開平6-231779）。この膜は、含水時の寸法変化率を低減できるが、膜厚がせいぜい100～200μmであり、十分な低抵抗を実現することはできない。

【0008】また、膜の強度を向上させると同時に薄膜を得る手段として、電解質膜をガラス転移温度から融点までの温度範囲で2軸延伸する方法が提案されている（特開平11-354140）。この方法は、強度物性向上のためには有効であるが、上記温度範囲で延伸しても膜の含水時の寸法変化を抑制することはできない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明は、低抵抗でありかつ含水時の寸法変化が少ない固体高分子型燃料電池用電解質膜の製造方法を提供し、安定して高出力が得られる固体高分子型燃料電池を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、スルホン酸基



を有するパーフルオロカーボン重合体からなる陽イオン交換膜の少なくとも片面に延伸補助フィルムを積層した後、延伸することを特徴とする固体高分子型燃料電池用電解質膜の製造方法を提供する。

【0011】本発明において、電解質膜となる陽イオン交換膜を延伸処理する場合、当該陽イオン交換膜のみを延伸処理すると破れやすく均一に薄くすることが困難であるが、延伸補助フィルムを積層して延伸処理すると、電解質膜となるフィルムを均一に薄くできる。すなわち本発明における延伸補助フィルムは、電解質膜となるフ

ィルムの延伸を補助するために積層されるフィルムである。

【0012】上述の方法により延伸処理された膜は、均一で薄くできるだけでなく、含水時の寸法変化率を少なくすることができるので、膜を扱う雰囲気湿度によって膜の寸法はほとんど変化しないので取り扱いやすい。

【0013】また、本発明は、比抵抗が $20\Omega\cdot\text{cm}$ 以下であり、含水時の寸法変化率が $-5\%\sim+5\%$ であり、かつ厚さが $3\sim90\mu\text{m}$ である陽イオン交換膜からなることを特徴とする固体高分子型燃料電池用電解質膜を提供する。

【0014】ここで本明細書における膜の比抵抗とは、単位面積あたりの膜抵抗値を示し、具体的には $80^\circ\text{C}$ 、 $95\%$ 湿度雰囲気において、4端子交流法により測定される単位面積あたりの膜抵抗値をいう。膜の比抵抗は、燃料電池の発電特性に直接的に影響を及ぼす因子であり、比抵抗は低いほど好ましい。比抵抗が $20\Omega\cdot\text{cm}$ を超えると電池の抵抗損が大きくなり発電効率が低下する。電池性能向上のためには、 $10\Omega\cdot\text{cm}$ 以下であるとより好ましい。

【0015】また、本明細書における含水時の膜の寸法変化率とは、膜を $25^\circ\text{C}$ 、湿度 $50\%$ の雰囲気から $25^\circ\text{C}$ の水中に浸漬して60分以上保持した際の、膜の長さ方向の寸法変化割合を示す。なお、本発明において寸法変化率が $-5\%\sim+5\%$ であるというのは、膜のどの方向の長さをとっても寸法変化率が $-5\%\sim+5\%$ であることをいう。

【0016】電解質膜の寸法変化率が $-5\%\sim+5\%$ の範囲外であると、膜を扱う雰囲気湿度により膜の寸法が変化し、膜のハンドリング性に問題を生じやすい。また、膜に電極を組み合わせた膜電極接合体を燃料電池セルに組み込んで運転を行うと、膜が膨潤して寸法が増大し膜と接合されている電極も膜の寸法変化に追従する。通常、接合体はセパレータ等で拘束されているためにそれが「しわ」となり、しわのセパレータの溝を埋めガスの流れを阻害するおそれがある。

【0017】また、電解質膜の厚さが $3\mu\text{m}$ 未満であると、膜の強度が弱くハンドリング性が悪く、膜の両面に電極を配置し接合して固体高分子型燃料電池に組み込むための膜電極接合体を作製する際に膜が破けるおそれが

ある。一方、電解質膜の厚さが厚すぎると発電時に膜中の水の移動が阻害され発電特性が低下する。発電中は膜のアノード側とカソード側では含水率が異なり、厚さ方向に含水率の分布ができることになる。これが発電特性を低下させる原因の一つになっており、膜が厚いほどこの現象が顕著となる。

【0018】本発明の製造方法によれば、電解質膜を均一に薄くすることができ、かつ含水時の寸法変化率を少なくすることができるため、比抵抗が $20\Omega\cdot\text{cm}$ 以下であり、含水時の寸法変化率が $-5\%\sim+5\%$ であり、かつ厚さが $3\sim90\mu\text{m}$ である陽イオン交換膜からなる電解質膜が得られる。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明の製造方法では、具体的に以下の手順で電解質膜を作製することが好ましい。

(1) スルホン酸基の前駆体基を有するパーフルオロカーボン重合体の2軸押出し成形による混練、ペレット化。

(2) 上記ペレットを用いて1軸押出し成形によるフィルム化。

(3) 加水分解、酸型化処理、洗浄、乾燥。

(4) 延伸補助フィルムを積層後、2軸延伸。

【0020】上記(1)～(4)の工程をさらに具体的に説明する。(1)の工程でスルホン酸基の前駆体基を有するパーフルオロカーボン重合体粉末を2軸押出し成形してペレット化する。ここで、スルホン酸基の前駆体基とは、加水分解等によりスルホン酸基となる基のことで、具体的には $-\text{SO}_2\text{F}$ 基、 $-\text{SO}_2\text{Cl}$ 基等を示す。

(1)の工程で得られたペレットは、(2)の工程で、好ましくは加熱下で1軸押出し成形されフィルム化される。また、(1)のペレット化する工程を経ずに直接1軸押出し成形し、この1軸押出し成形の工程でフィルム化してもよい。加熱下で1軸押出し成形する場合は、フィルムの温度が $200\sim270^\circ\text{C}$ 程度となるように成形することが好ましい。フィルム温度が $200^\circ\text{C}$ 未満の場合は、吐出圧力が高くなりすぎ、生産性が低下するおそれがある。フィルム温度が $270^\circ\text{C}$ を超えると得られる膜の表面が荒れて膜の厚さが不均一になりやすい。

【0021】次いで加水分解、酸型化処理、洗浄、乾燥を行い((3)の工程)、スルホン酸基の前駆体基をスルホン酸基に変換させ、陽イオン交換膜を得る。次に、上記陽イオン交換膜に延伸補助フィルムを例えば $70\sim100^\circ\text{C}$ 程度に加熱したロールプレスを用いて加熱積層し、延伸した後、延伸補助フィルムを剥がすことにより電解質膜を構成する陽イオン交換膜が得られる((4)の工程)。

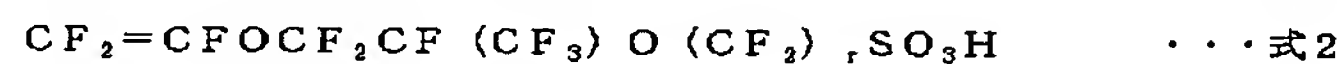
【0022】本発明では陽イオン交換膜となるフィルムを $40\sim200^\circ\text{C}$ の温度範囲で延伸処理することが好ましく、延伸により膜面積を $5\sim200\%$ 増大させることが好ましい。延伸処理とは、陽イオン交換膜が保有する

膜面積に対し、外力を加えることにより膜面積を増大させる加工のことである。延伸処理は、1軸又は2軸方向に処理されることが好ましいが、膜の面方向全体の寸法を安定させるには2軸方向の延伸処理が特に好ましい。

【0023】含水時の寸法変化を抑えるためには陽イオン交換膜に長さ方向に収縮する残留応力を適度に残すことが必要である。陽イオン交換膜は、含水させると長さ方向に寸法を増大するが、その際に収縮する残留応力を解放させればその応力どうしを解消し寸法の増大を防ぐことができる。このため、適度な残留応力を残すためには延伸処理時の温度や延伸倍率を調整することが好ましい。延伸処理の温度が40℃未満では延伸処理を行うことが難しく、寸法変化を抑える効果を得にくい。また、200℃以上では陽イオン交換膜が分子運動による自由度を有するため、延伸処理で加えられる外力に対して追従して動くことになる。このため、膜内に長さ方向に収縮する残留応力を充分に残すことが難しい。

【0024】また、延伸倍率は5～200%であることが好ましい。5%未満では長さ方向に収縮する残留応力が小さすぎ寸法増大を抑える効果が充分でなく、逆に200%を超えるとその残留応力が大きすぎ寸法収縮を生じるおそれがある。上述のとおり、含水時に生じる寸法増大の応力を打ち消すためには、それに見合う残留応力を残すことが必要であり、そのためには、特に延伸温度は50～120℃であることが好ましく、延伸倍率は10～100%であることが好ましい。

【0025】延伸補助フィルムは、延伸可能であれば特に限定されないが、例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリブチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンフィルム、エチレン-α-オレフィン共重合体フィルム、エチレン-ビニルアルコール共重合体フィルム、エチレン-酢酸ビニル共重合体フィルム、エチレン-酢酸ビニル-塩化ビニル共重合体フィルム、エチレン-塩化ビニル共重合体フィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリアミドフィルム、\*



【0030】スルホン酸基を有するパーフルオロビニル化合物に基づく重合単位を含む重合体は、通常-SO<sub>2</sub>F基を有するパーフルオロビニル化合物を用いて重合され、重合後に-SO<sub>2</sub>F基が-SO<sub>3</sub>H基に変換される。-SO<sub>2</sub>F基を有するパーフルオロビニル化合物は、単独重合も可能であるが、ラジカル重合反応性が小さいため、通常は上記のようにパーフルオロオレフィン又はパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)等のモノマーと共重合して用いられる。モノマーとなるパーフルオロオレフィンとしては、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン等が挙げられるが、通常はテトラ

\* ポリビニルアルコールフィルム等が挙げられる。なかでもポリエチレンテレフタレートフィルム又はポリプロピレンフィルムが好ましい。

【0026】特にアモルファス状態のポリエチレンテレフタレートフィルム及びキャスト製膜したポリプロピレンフィルムは70～110℃の温度範囲で延伸することができ、これらのフィルムを積層して延伸すると陽イオン交換膜に適度な残留応力を残すことができるので好ましい。

【0027】本発明において電解質膜となる陽イオン交換膜としては、スルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体からなる陽イオン交換膜が好ましいが、寸法変化率が少なく低抵抗で薄膜化できる陽イオン交換膜であれば、炭化水素系重合体や部分フッ素化された炭化水素系重合体からなる陽イオン交換膜等も使用できる。上記陽イオン交換膜は単一のイオン交換樹脂からなってもよいし、2種以上のイオン交換樹脂を混合したものであってもよい。

【0028】スルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体としては、従来より公知の重合体が広く採用される。なかでも、一般式 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CFX})_m-\text{O}-\text{O}-(\text{CF}_2)_n\text{SO}_3\text{H}$ (ここでXはフッ素原子又はトリフルオロメチル基であり、mは0～3の整数であり、nは0～12の整数であり、pは0又は1であり、n=0のときにはp=0である。)で表されるパーフルオロビニル化合物とパーフルオロオレフィン又はパーフルオロアルキルビニルエーテル等との共重合体が好ましい。パーフルオロビニル化合物の具体例としては式1～4のいずれかで表される化合物が挙げられる。ただし、下式において、qは1～9の整数であり、rは1～8の整数であり、sは0～8の整数であり、zは2又は3である。

【0029】

【化1】

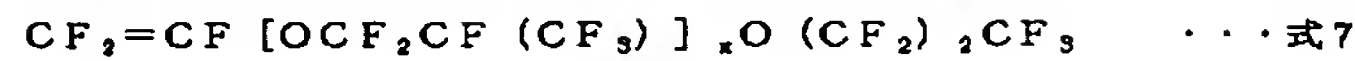
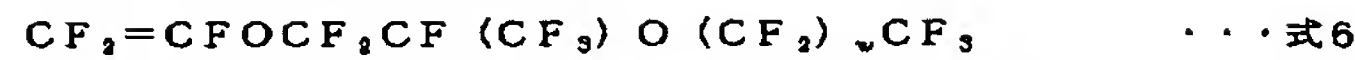
フルオロエチレンが好ましく採用される。

【0031】モノマーとなるパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)としては、 $\text{CF}_2=\text{CF}-(\text{OCF}_2\text{CFY})_t-\text{O}-\text{R}'$ で表される化合物が好ましい。ただし、ここで、Yはフッ素原子又はトリフルオロメチル基であり、tは0～3の整数であり、R'は直鎖又は分岐鎖の $\text{C}_u\text{F}_{2u+1}$ で表されるパーフルオロアルキル基(1≤u≤12)である。さらに具体的には、式5～7のいずれかで表される化合物が挙げられる。ただし、下式中、vは1～8の整数であり、wは1～8の整数であり、xは2又は3である。



【0032】

\* \* 【化2】

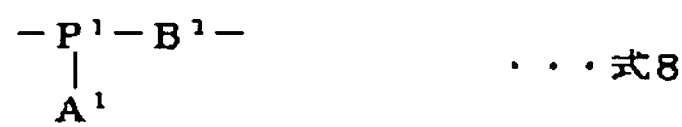


【0033】また、パーフルオロオレフィンやパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）以外に、1, 1, 2, 3, 3, 4, 4-ヘプタフルオロ-4-[(トリフルオロエチル)オキシ]-1-ブテン等の含フッ素モノマーもモノマーとして-SO<sub>2</sub>F基を有するパーフルオロビニル化合物と共重合させてもよい。

【0034】また、パーフルオロカーボン重合体以外の重合体で本発明の電解質膜を構成しうる重合体としては、例えば式8で表される重合単位と式9で表される重合単位とを含む重合体が挙げられる。ここで、P<sup>1</sup>はフェニルトリール基、ビフェニルトリール基、ナフタレントリール基、フェナントレントリール基、アントラセントリール基であり、P<sup>2</sup>はフェニレン基、ビフェニレン基、ナフチレン基、フェナントリレン基、アントラシレン基であり、A<sup>1</sup>は-SO<sub>2</sub>M基（Mは水素原子又はアルカリ金属原子、以下同じ）、-COOM基又は加水分解によりこれらの基に転換する基であり、B<sup>1</sup>、B<sup>2</sup>はそれぞれ独立に酸素原子、イオウ原子、スルホニル基又はイソプロピリデン基である。P<sup>1</sup>及びP<sup>2</sup>の構造異性は特に限定されず、P<sup>1</sup>及びP<sup>2</sup>の水素原子の1個以上がフッ素原子、塩素原子、臭素原子又は炭素数1~3のアルキル基に置換されていてもよい。

【0035】

【化3】



【0036】本発明において、電解質膜のイオン交換容量としては、0.5~2.0ミリ当量/g乾燥樹脂、特に0.7~1.6ミリ当量/g乾燥樹脂であることが好ましい。イオン交換容量が低すぎると抵抗が大きくなる。一方、イオン交換容量が高すぎると水に対する親和性が強すぎるため、発電時に膜が溶解するおそれがある。

【0037】本発明の固体高分子型燃料電池は、通常の手法に従い、例えば以下のようにして得られる。まず、白金触媒微粒子を担持させた導電性のカーボンプラック粉末とスルホン酸型パーフルオロカーボン重合体の溶液を混合し均一な分散液を得て、以下のいずれかの方法でガス拡散電極を形成して膜電極接合体を得る。膜は延伸処理を施したスルホン酸型パーフルオロカーボン重合体からなる陽イオン交換膜を用いる。

【0038】第1の方法は、上記陽イオン交換膜の両面に上記分散液を塗布し乾燥後、両面を2枚のカーボクロス又はカーボンペーパーで密着する方法である。第2

の方法は、上記分散液を2枚のカーボクロス又はカーボンペーパー上に塗布乾燥後、分散液が塗布された面が上記陽イオン交換膜と密着するように、上記陽イオン交換膜の両面から挟みこむ方法である。なお、ここでカーボクロス又はカーボンペーパーは触媒を含む層により均一にガスを拡散させるためのガス拡散層としての機能と集電体としての機能を有するものである。

【0039】得られた膜電極接合体は、燃料ガス又は酸化剤ガスの通路となる溝が形成されセパレータの間に挟まれ、セルに組み込まれて固体高分子型燃料電池が得られる。ここでセパレータとしては、例えば導電性カーボン板からなるものが使用できる。

【0040】上記のようにして得られる固体高分子型燃料電池では、アノード側には水素ガスが供給され、カソード側には酸素又は空気が供給される。アノードにおいてはH<sub>2</sub>→2H<sup>+</sup>+2e<sup>-</sup>の反応が起こり、カソードにおいては1/2O<sub>2</sub>+2H<sup>+</sup>+2e<sup>-</sup>→H<sub>2</sub>Oの反応が起こり、化学エネルギーが電気エネルギーに変換される。

【0041】

【実施例】〔例1（実施例）〕テトラフルオロエチレンに基づく重合単位とCF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)O(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>Fに基づく重合単位とからなる共重合体粉末（イオン交換容量1.1ミリ当量/グラム乾燥樹脂）を2軸押出し成形してペレットを得た。次にこのペレットを1軸押出し機によりフィルム化し、厚さ55μmのフィルムを作製し、ジメチルスルホキシドと水酸化カリウムとを含む水溶液を用いて加水分解し、塩酸で酸型化処理して-SO<sub>2</sub>F基を-SO<sub>3</sub>H基に変換した後、洗浄、乾燥して厚さ60μmの膜を得た。

【0042】次に、延伸補助フィルムとして厚さ200μmのアモルファスポリエチレンテレフタレートフィルム2枚でこの膜を両面から挟み、80℃で加熱ロールプレスして延伸補助フィルムが両面に積層されたフィルムを作製した。この積層フィルムを各軸方向（1軸押出し機を通した方向（MD方向）及びMD方向に垂直な方向（TD方向））に対し90℃にてそれぞれ長さを40%増大させて面積増加率が96%となるように2軸延伸を行った。次いで延伸補助フィルムを剥がすことにより延伸膜を得た。得られた膜の厚さを5cm間隔で10点測定し、膜厚の平均値を算出した。延伸条件、延伸前後の膜厚の測定結果を表1に示す。

【0043】〔膜抵抗測定〕上記延伸膜から5mm幅の短冊状膜サンプルを作製し、その表面に白金線（直径：0.2mm）を幅方向と平行になるように5mm間隔で5本押し当て、80℃、相対湿度95%の恒温・恒湿装置中にサンプルを保持し、交流10kHzにおける白金

線間の交流インピーダンスを測定することにより交流比抵抗を求めた。5mm間隔に白金線を5本押し当てているため、極間距離を5、10、15、20mmに変化させることができるので、各極間距離における交流抵抗を測定し、極間距離と抵抗の勾配から膜の比抵抗を算出することで白金線と膜との間の接触抵抗の影響を除外した。極間距離と抵抗測定値との間には良い直線関係が得られ、勾配と厚さから実行抵抗を算出した。結果を表2に示す。

【0044】〔含水時の寸法変化測定〕上記延伸膜から200mm角のサンプルを切り出し、温度25℃、湿度50%の雰囲気中に16時間曝し、サンプルのMD方向、TD方向それぞれの長さを測定した。次に、25℃のイオン交換水にサンプルを1時間浸漬した後、同様にしてMD方向、TD方向それぞれの長さを測定した。このときのサンプルの伸びから寸法変化率を算出した。結果を表1に示す。

【0045】〔燃料電池の作製及び評価〕燃料電池セルは以下のようにして組み立てた。テトラフルオロエチレンに基づく重合単位と $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_3\text{H}$ に基づく重合単位とからなる共重合体（イオン交換容量1.1ミリ当量/グラム乾燥樹脂）と白金担持カーボンとを1:3の質量比で含みエタノールを溶媒とする塗工液を、上記延伸膜の両面にダイコート法で塗工し、乾燥して厚さ10μm、白金担持量0.5mg/cm<sup>2</sup>の電極層を膜の形成した。さらにその両外側にカーボクロスをガス拡散層として配置して膜電極接合体を作製した。この膜電極接合体の両外側にガス通路用の細溝をジグザグ状に切削加工したカーボン板製のセパレータ、さらにその外側にヒータを配置し、有効膜面積25cm<sup>2</sup>の固体高分子型燃料電池を組み立てた。

【0046】燃料電池の温度を80℃に保ち、カソードに空気、アノードに水素をそれぞれ0.15MPaで供\*

＊給した。電流密度0.1A/cm<sup>2</sup>、及び1A/cm<sup>2</sup>のときの端子電圧をそれぞれ測定した。結果を表2に示す。

【0047】〔例2〕2軸延伸の際の面積増加率を30%に変更した以外は、例1と同様にしてサンプルを作製し、例1と同様にして評価を行った。膜の物性及び作製条件を表1に、結果を表2に示す。

【0048】〔例3〕2軸延伸の雰囲気温度を110℃に変更した以外は、例1と同様にしてサンプルを作製し、例1と同様にして評価を行った。膜の物性及び作製条件を表1に、結果を表2に示す。

【0049】〔例4〕2軸延伸の雰囲気温度と面積増加率をそれぞれ75℃、15%に変更した以外は、例1と同様にしてサンプルを作製し、例1と同様にして評価を行った。膜の物性及び作製条件を表1に、結果を表2に示す。

【0050】〔例5、6〕膜としてイオン交換容量がそれぞれ0.91meq./g（例5）、及び1.33meq./g（例6）のものをを用いた以外は、例3と同様にしてサンプルを作製し、例1と同様にして評価を行った。膜の物性及び作製条件を表1に、結果を表2に示す。

【0051】〔例7、8（比較例）〕膜としてイオン交換容量がそれぞれ1.1meq./g（例7）、及び0.91meq./g（例8）のものをを用い、2軸延伸を行わず例1と同様に評価を行った。膜の物性を表1に、結果を表2に示す。なお、例7及び例8の膜は、膜電極接合体を得るために電極層形成用の塗工液を膜に塗工したところ膜が膨潤して変形し、均一な電極層を形成することができず、燃料電池セルとして組み立てて評価できる膜電極接合体は得られなかった。そのため、出力特性の評価はできなかった。

【0052】

【表1】

	イオン 交換容量 (meq./g)	延伸条件		平均膜厚 (μm)	
		温度 (℃)	面積増加 率 (%)	延伸前	延伸後
例1	1.1	90	96	60	30
例2	1.1	90	30	40	30
例3	1.1	110	96	60	30
例4	1.1	75	15	35	150
例5	0.91	110	96	60	30
例6	1.33	110	96	60	30
例7	1.1	—	—	30	—
例8	0.91	—	—	30	—

【0053】

【表2】



	比抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	寸法変化率 (%)		セル電圧	
		MD方向	TD方向	0.1 A / $\text{cm}^2$	1 A / $\text{cm}^2$
例1	6	-4	-4	0.78	0.60
例2	6	1	2	0.79	0.61
例3	6	2	3	0.77	0.58
例4	5	3	3	0.78	0.62
例5	8	1	1	0.76	0.58
例6	4	3	4	0.80	0.63
例7	6	1.6	1.8	—	—
例8	8	1.3	1.5	—	—

【0054】

【発明の効果】本発明によれば、電気抵抗が低く、含水時の寸法変化が少ない陽イオン交換膜を得られるので、膜に電極を接合してなる膜電極接合体を組み込んだ固体\*

\* 高分子型燃料電池の運転を行う際に、膜電極接合体がセパレータ等で拘束されても‘しわ’が発生せず、セパレータの溝を膜電極接合体が埋めてガスの流れを阻害することがない。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード (参考)

C 0 8 F 228/02

C 0 8 F 228/02

C 0 8 J 5/22

1 0 1

C 0 8 J 5/22

1 0 1

C E U

C E U

H 0 1 M 8/10

H 0 1 M 8/10

// B 2 9 K 27:12

B 2 9 K 27:12

B 2 9 L 7:00

B 2 9 L 7:00

F ターム (参考) 4F071 AA07 AA26 AA26X AA27X

AA39X AF54 AH15 FA05

FC02 FD02 FE06

4F100 AK17A AL01B AL01C AL07A

AR00B AR00C BA02 BA03

BA06 BA07 BA10B BA10C

EJ37B EJ37C GB41 JB20A

JG01B JG01C JL04 YY00B

YY00C

4F210 AA16 AC03 AD05 AD08 AD35

AE03 AG01 AH33 AR04 AR06

AR12 QA02 QC05 QD22 QG01

QG15 QG18 QW50

4J100 AC26Q AE39P AP01P BA02P

BA08P BA56P BB12P BB13P

CA04 JA16

5H026 AA06 BB02 CX05 EE19 HH00

HH03 HH05 HH06 HH08

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**